

N° D'ORDRE

507

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. J. DE GIRARD,

Professeur agrégé de la Faculté de Médecine de Montpellier,
Ancien Chef des Travaux physiques et chimiques de la même Faculté.

1^{re} THÈSE. — PHOSPHINES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Mars
février 1884, devant la Commission d'Examen.

MM. DESAINS, *Président.*

WURTZ, {
DEBRAY, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1884

N° D'ORDRE

507

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. J. DE GIRARD,

Professeur agrégé de la Faculté de Médecine de Montpellier,
Ancien Chef des Travaux physiques et chimiques de la même Faculté.

1^{re} THÈSE. — PHOSPHINES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 ^{Mars} février 1884, devant la Commission d'Examen.

MM. DESAINS, *Président.*

WURTZ, {
DEBRAY, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1884

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEURS HONORAIRES {	DUMAS.	
	PASTEUR.	
	P. DESAINS.....	Physique.
	PUISEUX.....	Astronomie.
	HÉBERT.....	Géologie.
	DUCHARTRE.....	Botanique.
	JAMIN.....	Physique.
	SERRET.....	Calcul différentiel et intégral.
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEURS	BERT.....	Physiologie.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	BOUQUET.....	Mécanique physique et expérimentale.
	TROOST.....	Chimie.
	WURTZ.....	Chimie organique.
	FRIEDEL.....	Minéralogie.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
	TISSERAND.....	Mécanique rationnelle.
	LIPPMANN.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
AGRÉGÉS	BERTRAND.....	Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE.....	
	PELIGOT.....	Sciences physiques.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE,

FRÉDÉRIC DE GIRARD,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES ET LETTRES
DE MONTPELLIER.

J. DE GIRARD.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547112_0054

PREMIÈRE THÈSE.

PHOSPHINES

DÉRIVÉES

DES ALDÉHYDES.

INTRODUCTION.

Les analogies étroites de l'hydrogène phosphoré avec l'ammoniaque, augmentées ces dernières années par la découverte du chlorure et de l'hydrate de phosphonium, font prévoir, en Chimie organique, un grand nombre de composés phosphorés encore inconnus.

Les phosphines sont actuellement les seuls corps, renfermant du phosphore, qui se rattachent au type ammoniacal. On n'a pas réussi encore à préparer des amides dérivées de l'hydrogène phosphoré, et l'on ne sait pas davantage obtenir, avec les aldéhydes, des combinaisons phosphorées comparables à l'aldéhyde ammoniacal.

C'est en cherchant, avec M. Engel, à obtenir l'aldéhyde phosphammoniacal que nous avons trouvé un nouveau mode de production de l'acétal ⁽¹⁾. J'ai montré que ce procédé était général en l'appliquant à l'obtention du pro-

(¹) ENGEL et DE GIRARD, *Sur un mode de production de l'acétal* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 692.)

pylacétal et de l'isobutylacétal ⁽¹⁾ et de deux autres acétals sur lesquels je n'ai encore rien publié : l'amylacétal, qui bout à 208°-210°, et le propionacétal (aldéhyde propionique et alcool éthylique), qui bout à 122°-124°.

L'étude de ces acétals m'a conduit à essayer sur l'un d'eux l'action de l'iodure de phosphonium, avec la pensée d'arriver ainsi à l'aldéhyde phosphammoniaque. La réaction n'a pas eu lieu d'une façon aussi simple : il s'est formé un liquide huileux très complexe, renfermant à la fois l'aldéhyde et les éléments de l'iodure de phosphonium ⁽²⁾. Il était naturel, pour préparer cette combinaison à l'état de pureté, de tenter l'union directe de l'aldéhyde avec l'iodure de phosphonium. L'opération ayant très bien réussi, en prenant certaines précautions, la suite des idées m'amenait à produire des composés semblables avec diverses aldéhydes et des corps à fonction aldéhydique.

Je n'ai pas poursuivi jusqu'au bout toutes les conséquences de cette propriété de l'iodure de phosphonium de s'unir aux molécules renfermant le groupement CO. Quelques essais me donnent lieu de croire qu'on obtiendrait des résultats très intéressants avec des corps autres que les aldéhydes et les acétones ; mais le maniement de l'iodure de phosphonium est très désagréable et non sans danger pour la santé. Ces inconvénients n'ajoutent aucun prix, sans doute, à la valeur d'un travail, mais peuvent faire comprendre qu'à un moment donné on éprouve le désir de l'interrompre pour quelque temps.

Ce Mémoire est divisé en deux Chapitres :

Le Chapitre I renferme l'exposé des recherches que j'ai

(1) DE GIRARD, *Sur le propylacétal et l'isobutylacétal* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 629).

(2) DE GIRARD, *Sur de nouvelles combinaisons des aldéhydes avec l'iodure de phosphonium* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 215).

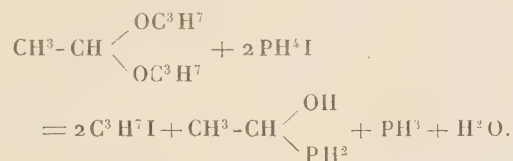
faites. Il contient la description du mode de préparation et des propriétés des composés nouveaux que j'ai obtenus en faisant réagir l'iodure de phosphonium sur cinq aldéhydes, deux chlorals et une acétone de la série grasse et sur deux aldéhydes de la série aromatique.

Le Chapitre II est consacré à discuter la constitution des corps précédemment décrits.

CHAPITRE I.

I. — ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHONIUM SUR L'ACÉTAL PROPYLIQUE.

En poursuivant l'étude de l'acétal propylique dont j'ai décrit ailleurs le mode de production et les principales propriétés (¹), j'ai été conduit à essayer l'action de l'iodure de phosphonium sur ce corps, espérant réaliser l'équation suivante :



Dans ce but, j'ai versé 5^{gr} d'acétal propylique sur 10^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Il s'est dégagé à froid un peu d'hydrogène phosphoré; j'ai chauffé légèrement vers 50°. Le dégagement est devenu très abondant. Finalement j'ai élevé la température jusqu'à 80°. Tout l'iodure a disparu et j'ai obtenu un liquide dans lequel on distinguait deux couches.

J'ai séparé, à l'aide d'un entonnoir, le liquide le plus

(¹) DE GIRARD, *Sur le propylacétal et l'isobutylacétal* (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCI, p. 629).

dense qui formait la couche inférieure du liquide plus léger qui constituait la couche supérieure et j'ai examiné successivement ces deux liquides.

Examen du liquide formant la couche inférieure. — Ce liquide est incolore, insoluble dans l'eau et plus lourd. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid et en sépare à chaud de l'iode. Ce liquide, lavé avec un peu d'eau et desséché sur du chlorure de calcium fondu, bout exactement à 102° .

Ces différentes propriétés et le point d'ébullition me permettent de conclure que le liquide inférieur est de l'iodure de propyle (point d'ébullition de l'iodure de propyle : 102°).

Examen du liquide qui constitue la couche supérieure. — Ce liquide est en quantité plus considérable que le précédent. Il est sirupeux, légèrement coloré en rouge, soluble dans l'eau et dans l'éther. Il n'est pas volatil et se décompose, quand on le chauffe, en dégageant de l'hydrogène phosphoré. En dissolvant ce liquide dans l'éther et abandonnant la solution étherée à l'évaporation spontanée, j'ai obtenu un liquide huileux qui présente les réactions suivantes :

L'acide nitrique en sépare, à froid, de l'iode et l'oxyde vivement à chaud. Le produit de l'oxydation contient de l'acide phosphorique.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc dans la solution aqueuse. Par l'addition d'un peu d'ammoniaque et en chauffant légèrement on obtient un miroir métallique.

Une solution aqueuse de potasse en dégage à chaud de l'hydrogène phosphoré, caractérisé par son odeur et sa flamme verte.

Ce liquide huileux renferme donc les éléments de l'iodure de phosphonium unis à une ou plusieurs molécules d'aldéhyde.

J'ai été amené ainsi à faire agir directement l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde pure.

II. — COMBINAISON DE L'IODURE DE PHOSPHONIUM AVEC L'ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE.

L'aldéhyde qui m'a servi pour l'expérience suivante était pure. Elle bouillait à 22°-23°. Rose indique 22° pour le point d'ébullition.

J'ai placé un flacon contenant 20^{gr} d'aldéhyde dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin et j'ai laissé tomber dans ce flacon quelques fragments d'iodure de phosphonium, environ 0^{gr}, 1. L'aldéhyde est entrée aussitôt en ébullition et s'est colorée sans que les fragments d'iodure de phosphonium aient paru se dissoudre. Au bout d'un instant, l'aldéhyde s'est transformée en une substance cristalline.

Cette substance cristalline s'est fondue à la température ordinaire quand je l'ai retirée du mélange réfrigérant. J'ai observé que le point de fusion était situé vers + 7°.

J'ai soumis à la distillation le liquide résultant de la fusion de cette substance. Presque tout, sauf quelques gouttes, a passé entre 42° et 48°.

Le liquide distillé ne contenait pas d'iode ni de phosphore et se solidifiait de nouveau en partie quand on le refroidissait au-dessous de 0°.

L'absence du phosphore et de l'iode, rapprochée du point de fusion et de la température d'ébullition, me permettent de penser que ce liquide était un mélange d'aldéhyde et de paraldéhyde.

Je montrerai d'ailleurs plus loin, à propos de l'aldéhyde isobutylique, qu'au contact de l'iodure de phosphonium elle commence par éprouver une polymérisation semblable.

Ce liquide, formé d'un mélange d'aldéhyde et de paral-déhyde, a été mis en contact, à la température ordinaire, avec quelques cristaux d'iodure de phosphonium sans entrer en ébullition, à cause sans doute de la présence de la paral-déhyde. J'ai laissé réagir pendant trois jours, en ayant soin d'agiter souvent. Il s'est formé, au contact des cristaux d'iodure de phosphonium, une couche sirupeuse qui, le troisième jour, avait envahi tout le liquide.

J'ai décanté pour séparer de l'iodure de phosphonium en excès et j'ai obtenu ainsi un liquide sirupeux, incolore, que j'ai traité à plusieurs reprises par l'éther anhydre. Ce véhicule en a dissous environ la moitié. La portion qui restait a été reprise par un mélange d'éther anhydre et d'alcool absolu.

J'ai livré les deux solutions à l'évaporation spontanée. La solution éthérée n'a rien laissé, ce qui indique que l'éther n'avait dissous que l'excès d'aldéhyde et de paral-déhyde.

La solution alcoolique éthérée a abandonné un liquide sirupeux.

Propriétés de ce liquide sirupeux. — Ce liquide refroidi à -20° devient plus épais, mais ne cristallise pas. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse donne un précipité blanc teinté de jaune avec le nitrate d'argent. Par l'addition d'un peu d'ammoniaque et à l'aide d'une douce chaleur, il se dépose, sur les parois du tube, un miroir métallique.

Ce liquide, traité par une solution aqueuse de potasse, dégage abondamment de l'hydrogène phosphoré; et un liquide plus léger, qui se colore rapidement, se rassemble à la surface de la solution. Je ferai voir plus loin qu'en faisant agir l'iodure de phosphonium sur la paral-déhyde pure, j'ai obtenu un liquide ayant la même apparence sirupeuse et possédant exactement les mêmes propriétés que le liquide dont je viens de m'occuper.

Il y avait donc intérêt, pour étudier ce composé, à employer de préférence la paraldéhyde, qu'il est facile de se procurer pure et qui est bien moins volatile.

En résumé, je me borne à constater ici que le premier effet de l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde consiste à la transformer partiellement au moins en paraldéhyde.

III. — ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHONIUM SUR LA PARALDÉHYDE.

La paraldéhyde que j'ai employée a été rectifiée : elle bouillait à 122°-124°. Placée dans la glace, elle se prenait en une masse cristalline, laquelle fondait à 9°-10°.

Préparation de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec la paraldéhyde. — On place dans un flacon à large goulot 52^{gr} de paraldéhyde et 49^{gr} d'iodure de phosphonium. Les premiers fragments déterminent une légère effervescence et le liquide se colore un peu en jaune, mais la coloration disparaît et il se forme un liquide sirupeux qui, petit à petit, envahit toute la paraldéhyde. La température s'élève quelquefois à ce moment jusqu'à 70° (la température extérieure étant + 10°). Au bout de deux heures environ, l'opération est achevée.

On obtient ainsi un liquide sirupeux et incolore qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'éther dans lequel il est insoluble. On observe que ce liquide augmente de volume pendant ces lavages, parce qu'il dissout de l'éther.

Abandonné dans cet état à l'évaporation spontanée, pendant l'hiver, il se remplit, au bout de quelques jours, d'une matière cristalline.

Cette substance, séparée par décantation du liquide surnageant, est jetée sur un filtre, comprimée entre des feuilles de papier à filtre, puis soumise à la presse. Pour achever de la purifier, on la lave avec du chloroforme froid, puis on la chauffe avec ce liquide jusqu'à l'ébullition.

Elle fond et se rassemble sous forme d'un liquide pesant au fond du vase, au-dessous du chloroforme.

Ce liquide pesant, séparé par décantation du chloroforme, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline formée de petits prismes.

La solution chloroformique abandonne aussi, en se refroidissant, un peu de la matière cristalline.

Analyse de cette substance. — Cette substance est altérable, ce qui en rend l'analyse difficile. Elle jaunit beaucoup dès qu'on la place dans le vide sur l'acide sulfurique. J'ai constaté en ouvrant la cloche, au bout de vingt-quatre heures, qu'elle renfermait un gaz acide fumant à l'air, qui était de l'acide iodhydrique. La même altération se manifeste au bout de huit jours à la pression ordinaire.

Je me suis donc borné, avant d'analyser cette substance, purifiée comme je l'ai dit plus haut, à la comprimer avec soin entre des feuilles de papier à filtre et à la laisser quelques heures sous une cloche avec de l'acide sulfurique, pour lui enlever les dernières traces de chloroforme.

Dans ces conditions, elle perd encore un peu d'acide iodhydrique, comme l'indique l'analyse.

I. 0^{gr}, 253 de matière ont fourni 0^{gr}, 2675 d'acide carbonique et 0^{gr}, 143 d'eau.

II. 0^{gr}, 2755 de matière ont fourni 0^{gr}, 290 d'acide carbonique et 0^{gr}, 159 d'eau.

III. 0^{gr}, 4975 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr}, 169 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 0^{gr}, 464 de matière, calcinés avec de la chaux sodée, ont fourni 0,316 d'iodure d'argent fondu.

V. 1^{gr}, 412 de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné 0^{gr}, 454 de pyrophosphate de magnésium. Ce dosage a été fait sur la matière cristallisée lavée à l'éther, contenant quelques gouttes d'alcool.

VI. 0^{gr}, 717 de matière, calcinés avec de la chaux, ont donné

0^{gr},4875 d'iodure d'argent. Ce dosage a été fait sur la matière comprimée à la presse et lavée au chloroforme froid.

VII. 0^{gr},452 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},144 de pyrophosphate de magnésium.

VIII. 0^{gr},4495 de matière, traités de la même manière, ont donné 0^{gr},142 de pyrophosphate de magnésium.

IX. 0^{gr},442 de matière ont fourni 0^{gr},459 d'acide carbonique et 0^{gr},243 d'eau.

X. 0,544 de matière ont donné 0^{gr},565 d'acide carbonique et 0^{gr},299 d'eau.

Ces résultats se traduisent en centièmes de la façon suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	Calcul pour la formule (C ² H ⁴ O) ⁴ PH ⁴ I.
C...	28,8	28,7	»	»	»	»	»	»	28,31	28,30	28,40
H...	6,22	6,41	»	»	»	»	»	»	6,1	6,1	5,90
Ph...	»	»	9,3	»	8,89	»	8,81	8,74	»	»	9,17
I...	»	»	»	36,80	»	36,74	»	»	»	»	37,57
O...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	18,93
											99,97

Ces nombres s'accordent bien pour le carbone, l'hydrogène et le phosphore avec ceux déduits de la formule (C²H⁴O)⁴PH⁴I. L'iode seul est trop faible, mais j'ai constaté directement que ce corps perd de l'acide iodhydrique.

Ce composé peut être appelé iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium.

Propriétés de ce composé. — Il cristallise en petits prismes très blancs, assez durs. Conservé dans un flacon, il se liquéfie au bout de quelque temps en perdant de l'acide iodhydrique.

Il fond à la température de 64°-65° en un liquide transparent qui ne se recristallise en partie qu'au bout d'un temps assez long. Ce liquide, chauffé plus fort, entre en ébullition en dégageant de l'acide iodhydrique et se colo-

rant beaucoup et finit par laisser un résidu charbonneux.

Ce corps est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme froid. Il est un peu soluble dans le chloroforme bouillant, très soluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'acide nitrique l'attaque vivement à froid avec dégagement de vapeurs rutilantes et mise en liberté de l'iode.

La solution aqueuse de ce composé est très acide. Portée à l'ébullition, elle dégage beaucoup d'hydrogène phosphoré et devient laiteuse, puis redevient limpide en se refroidissant. Cette substance est donc plus soluble à froid qu'à chaud. La solution aqueuse précipite en rouge marron par le sulfate de cuivre et en jaune pâle par le nitrate d'argent, mais ce dernier précipité ne tarde pas à noircir. La réduction est instantanée si l'on ajoute un peu d'ammoniac ou si l'on chauffe.

Comme je n'ai eu à ma disposition qu'une quantité limitée de ce corps bien cristallisé et qu'il ne se conserve que peu de temps, j'ai employé, pour les expériences suivantes, le liquide sirupeux obtenu en dissolvant l'iodure de phosphonium dans la paraldehyde, après l'avoir purifié par des lavages à l'éther et avoir chassé l'éther en le chauffant à 50° dans le vide. Voici d'ailleurs l'analyse de ce liquide ainsi purifié :

I. 0^{gr}, 3675 de matière ont fourni 0^{gr}, 434 d'acide carbonique et 0^{gr}, 225 d'eau.

II. 0^{gr}, 2325 de matière ont donné 0^{gr}, 2745 d'acide carbonique et 0^{gr}, 137 d'eau.

III. 2^{gr}, 459 de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 1^{gr}, 5075 d'iodure d'argent.

IV. 1^{gr}, 9955 de matière, traités de même, ont donné 1^{gr}, 229 d'iodure d'argent.

V. 1^{gr}, 527 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 9415 d'iodure d'argent.

VI. 2^{sr},519 de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné 0^{sr},760 de pyrophosphate de magnésium.

VII. 0^{sr},332 de matière ont fourni 0^{sr},370 d'acide carbonique et 0^{sr},192 d'eau.

VIII. 1^{sr},675 de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 1^{sr},028 d'iodure d'argent.

IX. 0^{sr},471 de matière ont fourni 0^{sr},522 d'acide carbonique et 0^{sr},284 d'eau.

Les cinq premières analyses ont été faites sur la même matière et les quatre dernières sur une matière obtenue dans une autre préparation. Ces nombres se traduisent ainsi en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Calcul pour	
										(C ² H ⁴ O) ⁴ PH ⁴ I.	(C ² H ⁴ O) ⁵ PH ⁴ I.
C...	32,2	32,1	»	»	»	»	30,3	»	30,22	28,40	31,41
H...	6,8	6,5	»	»	»	»	6,4	»	6,6	5,91	6,28
Ph.	»	»	»	»	»	8,3	»	»	»	9,17	8,11
I...	»	»	33,13	33,28	33,30	»	»	33,1	»	37,57	33,24
O...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	18,93	20,94
										99,98	99,98

Les chiffres fournis par les cinq premières expériences se rapprochent des nombres exigés par la formule



Ceux donnés par les quatre dernières sont compris entre ceux-ci et ceux de la formule (C²H⁴O)⁴PH⁴I.

Ces chiffres admettent deux interprétations : la première est que la liqueur sirupeuse est un mélange des deux corps ayant pour formule



la seconde porte à considérer le liquide sirupeux comme renfermant le seul composé (C²H⁴O)⁴PH⁴I qui serait encore souillé par un peu de paraldehyde malgré la purification à l'aide de lavages à l'éther dont il a été l'objet.

Je ne suis parvenu à séparer du liquide sirupeux qu'un seul corps : celui qui renferme quatre molécules d'aldéhyde.

Quand on traite l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium par une solution concentrée de potasse, ce composé se dissout avec élévation de température et des gouttelettes huileuses se réunissent à la surface. Ce liquide, huileux et incolore, est altéré par un contact prolongé, même à froid, avec la solution alcaline. J'ai mis à profit sa solubilité dans l'éther, pour le séparer rapidement de cette solution avant qu'elle ait pu l'altérer.

Voici comment on prépare ce nouveau composé :

Préparation de la tétrahydroxéthylidenphosphine. — On prend un poids connu du liquide sirupeux obtenu en dissolvant de l'iodure de phosphonium dans de la paraldéhyde, après l'avoir bien lavé à l'éther. On le dissout dans un peu d'eau et l'on verse cette solution dans un ballon. On y ajoute de l'éther, trois à quatre fois le volume de la solution, et puis l'on y verse peu à peu une lessive concentrée de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour fixer tout l'iode. La liqueur s'échauffe un peu et dégage, par suite, un peu d'hydrogène phosphoré. Il faut refroidir en plaçant le ballon dans de l'eau froide. On agite, afin de mettre l'éther en contact avec le liquide à dissoudre. Ce traitement est recommencé de la même façon à plusieurs reprises. L'éther provenant de ces opérations successives est réuni dans un même ballon et abandonné au repos jusqu'au lendemain. On le décante alors pour le séparer d'un peu d'eau qu'il a pu entraîner, et on le soumet à la distillation. Cette solution éthérée, qui est très limpide quand elle est laissée au repos, offre la singulière particularité de devenir laiteuse quand on l'agite.

Lorsque l'éther a été chassé, il reste un liquide incolore et huileux très soluble dans l'eau, possédant l'odeur de l'hydrogène phosphoré. L'éther distillé renferme un peu

d'aldéhyde. Ce liquide incolore a été analysé après avoir été placé quatre jours dans le vide sur l'acide sulfurique; il n'a plus alors l'odeur de l'hydrogène phosphoré, parce qu'il a été débarrassé ainsi de celui qu'il tenait en dissolution :

I. 0^{gr}, 420 de matière ont donné 0^{gr}, 6705 d'acide carbonique et 0^{gr}, 336 d'eau.

II. 0^{gr}, 207 de matière ont donné 0^{gr}, 333 d'acide carbonique et 0^{gr}, 165 d'eau.

III. 1^{gr}, 370 de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné 0^{gr}, 639 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 1^{gr}, 494 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 7365 de pyrophosphate de magnésium.

Ces deux dosages de phosphore ont été effectués en oxydant par l'eau régale et calcinant le résidu avec du carbonate de sodium (procédé d'Hofmann). Les résultats sont moins exacts, à cause des pertes, presque inévitables, que ceux fournis par le procédé de Carius. Les combustions ont été faites avec un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre. Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul	
					pour (CH ³ -COH) ⁴ PH ⁴ OH.	pour (CH ³ -COH) ⁴ PH ³ .
Carbone..	43,53	43,86	»	»	42,10	45,71
Hydrogène	8,88	8,85	»	»	9,21	9,04
Phosphore	»	»	12,90	13,63	13,69	14,76
Oxygène..	»	»	»	»	35,09	30,48
					99,99	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules (CH³-COH)⁴PH⁴OH et (CH³-COH)⁴PH³.

Ce liquide huileux, dissous dans un peu d'éther et abandonné sous une cloche sur de l'acide sulfurique, se remplit, au bout d'un temps variable, quelquefois long, de

cristaux empâtés dans un liquide épais. Pour les débarrasser de ce liquide, je les ai comprimés à la presse entre des feuilles de papier à filtre, et j'ai achevé de les purifier en les lavant avec un peu d'éther et les comprimant de nouveau entre des feuilles de papier à filtre.

J'ai obtenu ainsi une matière cristalline un peu molle, qui présentait au microscope l'aspect de lames rhomboédriques. J'en ai fait l'analyse après l'avoir desséchée dans le vide.

I. 0^{gr}, 2805 de matière ont donné 0^{gr}, 4675 d'acide carbonique et 0^{gr}, 228 d'eau.

II. 0^{gr}, 5495 de matière, oxydés par la méthode de Carius, ont donné 0^{gr}, 2860 de pyrophosphate de magnésium.

III. 0^{gr}, 2565 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 139 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 0^{gr}, 279 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 1535 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0^{gr}, 1665 de matière ont donné 0^{gr}, 281 d'acide carbonique et 0^{gr}, 133 d'eau.

Les analyses I et II ont été faites sur la même préparation; et les autres, III, IV et V, sur une préparation différente.

Ces résultats se traduisent en centièmes de la façon suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul pour (CH ³ -COH) ⁴ PH ³ .
Carbone.....	45,44	»	»	»	46,02	45,71
Hydrogène.....	9,00	»	»	»	8,87	9,04
Phosphore.....	»	14,40	14,99	15,22	»	14,76
Oxygène.....	»	»	»	»	»	30,47
						99,98

Ces nombres concordent avec ceux donnés par la formule (CH³-COH)⁴PH³. Ce composé est donc la tétrahydroxéthylidenphosphine.

4^{gr},453 de ce liquide huileux (mélange d'hydrate de tétrahydroxéthylidenphosphonium et de tétrahydroxéthylidenphosphine), chauffés deux heures à 150°, ont pesé après 2^{gr},728, ce qui représente une perte de 40,3 pour 100. Chauffés une heure de plus entre 150° et 170°, une nouvelle pesée a donné 2^{gr},583; ce qui faisait une perte totale de 41,99 pour 100. Au commencement il s'est dégagé beaucoup d'hydrogène phosphoré. Le résidu, après refroidissement, était dur, vitreux et incolore. Je l'ai pulvérisé et analysé.

I. 0^{gr},355 de matière ont fourni 0^{gr},557 d'acide carbonique et 0^{gr},275 d'eau.

II. 0^{gr},318 de matière ont fourni 0^{gr},490 d'acide carbonique et 0^{gr},250 d'eau. Ces deux combustions ont été faites avec du chromate de plomb.

III. 0^{gr},256 de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné 0^{gr},123 de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	I.	II.	III.	Calcul	
				pour (CH ³ -COH) ⁴ PH ⁴ OH.	pour (CH ³ -COH) ⁴ PH ³ .
Carbone.....	42,78	42,01	»	42,10	45,71
Hydrogène....	8,69	8,73	»	9,21	9,04
Phosphore....	»	»	13,29	13,59	14,76
Oxygène.....	»	»	»	35,00	30,47
				99,90	99,91

Ces nombres se rapprochent de ceux exigés par la formule (CH³-COH)⁴PH⁴OH; ils indiquent qu'en chauffant le liquide sirupeux, qui est un mélange de (CH³-COH)⁴PH³ et de (CH³-COH)⁴PH⁴OH, le premier se volatilise en se décomposant en majeure partie, tandis que le composé (CH³-COH)⁴PH⁴OH, qui est plus stable, devient prédominant dans le résidu. Cette conclusion est confirmée par

l'analyse du produit cristallin passé à 140° - 180° , que je donne ci-après.

En chauffant le même liquide dans une cornue munie d'un récipient, il a passé de 140° à 180° un liquide au sein duquel des cristaux se sont formés au bout de quelques jours.

Ces cristaux ont été séparés du liquide qui les baignait par filtration à l'aide du vide, lavés avec un peu d'éther et séchés dans le vide, puis analysés.

$0^{\text{gr}}, 129$ de matière ont donné $0^{\text{gr}}, 218$ d'acide carbonique et $0^{\text{gr}}, 105$ d'eau.

En centièmes :

		Calcul pour ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$) $^4\text{PH}^3$.
Carbone	46,07	45,71
Hydrogène	9,02	9,04
Phosphore	»	14,76
Oxygène	»	30,47
		99,98

Le produit analysé était donc de la tétrahydroxéthylidenphosphine, qui avait distillé en se décomposant pour la majeure partie.

Propriétés de la tétrahydroxéthylidenphosphine. — Ce corps, à l'état huileux, chauffé dans un tube d'essai, fournit beaucoup d'hydrogène phosphoré et laisse un résidu charbonneux; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; peu soluble dans le chloroforme et dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone. La solution aqueuse, très acide, donne avec le nitrate d'argent un précipité qui brunit bientôt et noircit de suite par l'addition d'un peu d'ammoniaque. En ajoutant une goutte de soude à la solution argentique légèrement ammoniacale, on obtient un miroir métallique sans chauffer.

L'acide chlorhydrique concentré dissout ce liquide huileux. Si l'on ajoute à cette dissolution de l'acide nitrique, il se dégage des bulles d'hydrogène phosphoré qui prennent feu à la surface du liquide. L'acide nitrique ordinaire et cet acide fumant le dissolvent aussi et ne l'attaquent pas à froid; mais, en chauffant un peu, l'oxydation est très vive.

Le liquide huileux se dissout dans le bisulfite de sodium sans donner de cristaux. Il réduit à froid le permanganate de potassium et précipite en noir, à chaud, le réactif cupropotassique. Il ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine acidulé par l'acide chlorhydrique.

Si l'on verse une solution concentrée de potasse sur ce liquide huileux, il monte d'abord à la surface; mais il se dissout bientôt en dégageant de l'hydrogène phosphoré mêlé d'hydrogène. En effet, si l'on fait passer les gaz à travers une solution de nitrate d'argent, un abondant précipité brun prend naissance et l'on recueille un gaz qui brûle avec une flamme pâle. En même temps une faible quantité d'un liquide coloré se rassemble à la surface de la solution. Ce liquide augmente un peu et se colore davantage si l'on chauffe légèrement. Il a été séparé, dissous dans un peu d'eau et neutralisé par un peu d'acide chlorhydrique, puis finalement distillé sur du carbonate de calcium. Tout a passé entre 60° et 107°. Le liquide distillé n'était pas inflammable, avait l'odeur de l'aldéhyde et donnait un beau miroir à froid avec le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque et d'une goutte de soude: c'était donc une solution aqueuse d'aldéhyde.

La solution alcaline, neutralisée par l'acide sulfurique, a été portée à l'ébullition pour la débarrasser de l'aldéhyde. Elle a fourni, à l'aide de la chaleur, un précipité blanc avec le bichlorure de mercure, un précipité rouge avec le sulfate de cuivre, et un précipité noir avec le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque sans former de

miroir. Elle ne donnait rien avec le mélange magnésien.

Elle renfermait donc de l'acide hypophosphoreux. Je reviendrai sur cette action de la potasse dans la partie théorique de ce travail.

Action de l'oxyde d'argent. — L'étude de cette action était très utile à examiner, car elle devait éclairer la constitution du composé. Je reviendrai aussi sur ce point dans le second Chapitre.

10^{gr} du liquide huileux, lequel avait été au préalable bien desséché dans le vide et chauffé une demi-heure vers 80° pour le débarrasser de l'hydrogène phosphoré libre qu'il pouvait contenir, ont été dissous dans 100^{cc} d'eau et mis à digérer avec de l'oxyde d'argent bien lavé, provenant de 60^{gr} de nitrate d'argent cristallisé. J'ai laissé réagir à froid dans l'obscurité pendant trois jours. Il s'est formé un miroir sur les parois du vase et l'oxyde d'argent a beaucoup bruni. Le troisième jour, j'ai chauffé à 100°, sans faire bouillir, et j'ai filtré la liqueur chaude. La liqueur filtrée a déposé, en se refroidissant, des cristaux blancs que j'ai séparés par le filtre. L'eau mère, concentrée au bain-marie, s'est troublée et a laissé déposer un précipité noir. Je l'ai filtrée de nouveau à chaud, et la liqueur filtrée a abandonné encore, en se refroidissant, de nouveaux cristaux. Ces différents cristaux ont été rassemblés, lavés avec un peu d'eau froide, purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante, comprimés entre des feuilles de papier à filtre, desséchés dans le vide et enfin analysés.

0^{gr},121 de ce sel calcinés ont laissé 0^{gr},0785 d'argent métallique, ce qui correspond à 64,87 pour 100. L'acétate d'argent doit donner théoriquement 64,67 pour 100 d'argent.

D'ailleurs le sel d'argent obtenu a tous les caractères de l'acétate d'argent. Il se présente sous l'aspect de lames blanches cristallines, et noircit quand on le chauffe à l'étuve à 100°.

J'ai examiné le premier précipité brun obtenu en chauffant la liqueur primitive à 100° et qui devait renfermer un excès d'oxyde d'argent, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante.

Une portion de ce précipité a été mise en suspension dans l'eau et décomposée par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur, séparée par le filtre du sulfure d'argent, a été portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Cette liqueur était acide et donnait un abondant précipité cristallin par le mélange magnésien. Elle donnait aussi un abondant précipité jaune par le nitromolybdate d'ammonium. Additionnée de nitrate d'argent et neutralisée avec précaution par l'ammoniaque, elle fournissait un précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Il y avait donc du phosphate d'argent dans ce premier précipité brun.

Une autre portion de ce même précipité brun a été lavée avec de l'acide nitrique très étendu. Il est resté sur le filtre de l'argent métallique qui décomposait à froid l'acide nitrique concentré avec production de vapeurs rutilantes. La liqueur filtrée renfermait beaucoup d'argent. Je m'en suis débarrassé par l'acide chlorhydrique et la liqueur filtrée de nouveau précipitait abondamment par le mélange magnésien et par le nitromolybdate d'ammoniaque.

L'oxyde d'argent agissant sur la tétrahydroxéthylidenphosphine transforme donc le phosphore en acide phosphorique et l'aldéhyde en acide acétique.

IV. — COMBINAISON DE L'ALDÉHYDE PROPIONIQUE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Si l'on veut essayer de faire agir, à la température ordinaire, l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde propionique, on observe que le liquide entre en ébullition et se

colore beaucoup. Il est donc nécessaire d'opérer à froid sur de petites quantités.

L'aldéhyde propionique, dont je me suis servi dans les expériences suivantes, avait été distillée entre 49° et 52°.

Préparation de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'aldéhyde propionique. — On verse 12^{gr} d'aldéhyde propionique dans un petit flacon à large goulot, bouché à l'émeri, qu'on place dans un mélange de glace et de sel. Quand le liquide est bien refroidi, on ajoute, en agitant et à plusieurs reprises, 8^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Les premières portions d'iodure de phosphonium déterminent une vive réaction, mais elle se calme bientôt, et, si l'on a soin de continuer d'agiter, l'iodure de phosphonium se dissout, tandis que le liquide se transforme en une masse blanche de consistance butyreuse. Il convient alors d'ajouter de l'éther et d'agiter de nouveau. On obtient ainsi une solution éthérée et une matière cristalline très blanche (A).

La solution éthérée abandonne par l'évaporation une petite quantité d'un liquide sirupeux.

La matière cristalline est jetée sur un filtre et lavée avec un peu d'éther. Il passe deux liquides : l'un plus léger qui est une solution de cette matière dans l'éther, l'autre plus lourd, sirupeux, qui cristallise au bout de quelques jours. On comprime entre des feuilles de papier à filtre la matière cristalline restée sur le filtre.

J'ai fait deux combustions de cette matière après l'avoir laissée vingt-quatre heures sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

I. 0^{gr},4250 de matière ont fourni 0^{gr},531 d'acide carbonique et 0^{gr},279 d'eau.

II. 0^{gr},427 de matière ont fourni 0^{gr},535 d'acide carbonique et 0^{gr},285 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	Calcul	
			pour $(C^2H^5COH)^3PH^4I.$	pour $(C^2H^5COH)^4PH^4I.$
Carbone . . .	31,07	34,16	32,14	36,54
Hydrogène . .	7,29	7,44	6,54	7,10
Iode	»	»	37,79	32,23
Phosphore . .	»	»	9,22	7,86
Oxygène . . .	»	»	14,28	16,26
			99,97	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux qu'exigent les deux formules



Cette matière se conserve assez bien pendant quelques jours dans un flacon bouché ; mais, au bout d'un certain temps, elle se transforme en un liquide brun. Elle n'a pas d'odeur désagréable et ne sent pas du tout l'hydrogène phosphoré. Elle est insoluble dans le chloroforme froid et se dissout dans ce véhicule à l'ébullition.

L'analyse de cette matière indique qu'elle est constituée par un mélange de deux composés. L'emploi du chloroforme bouillant m'a permis de séparer, à l'état de pureté, l'un d'eux, celui qui a pour formule



Si l'on traite, en effet, la matière blanche, analysée plus haut, par du chloroforme bouillant, ce liquide abandonne, en se refroidissant, un corps très blanc cristallisé sous forme de lamelles rhomboédriques.

Ce corps a été comprimé avec soin entre des feuilles de papier à filtre, placé vingt-quatre heures dans le vide sur l'acide sulfurique et soumis à l'analyse :

I. 0^{gr}, 235 de matière ont fourni 0^{gr}, 3125 d'acide carbonique et 0^{gr}, 157 d'eau.

II. 0^{gr},300 de matière ont fourni 0^{gr},403 d'acide carbonique et 0^{gr},2045 d'eau.

III. 0^{gr},3595 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné 0^{gr},216 d'iodure d'argent.

IV. 0^{gr},343 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},103 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0^{gr},368 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr},109 de pyrophosphate de magnésium.

VI. 0^{gr},390 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},451 d'iodure d'argent

Ces nombres, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul pour (C ³ H ⁶ O) ⁴ PH ⁴ I.
Carbone . .	36,26	36,63	»	»	»	»	36,54
Hydrogène	7,42	7,42	»	»	»	»	7,10
Phosphore.	»	»	»	8,17	8,18	»	7,86
Iode	»	»	32,42	»	»	32,17	32,23
Oxygène . .	»	»	»	»	»	»	16,26
							99,99

Ce qui s'accorde bien avec la formule



Ce corps est donc bien l'iodure de tétrahydroxypropyldenphosphonium.

Le chloroforme qui a abandonné ce corps par refroidissement a été placé sous une cloche avec de l'acide sulfurique. Il a laissé en se volatilissant une matière cristalline brune trop altérée pour être analysée, qui était peut-être le composé renfermant trois fois l'aldéhyde.

J'ai fait une combustion de la matière sirupeuse passée avec l'éther et qui a cristallisé au bout de quelque temps. Elle a sensiblement la même composition que la matière blanche avant d'avoir été purifiée par la recristallisation dans le chloroforme. C'est encore un mélange.

0^{gr},417 de matière ont donné 0^{gr},532 d'acide carbonique et 0^{gr},274 d'eau.

Ce qui donne pour 100 :

		Calcul	
		pour	pour
		(C ² H ⁵ COH) ³ PH ⁴ I.	(C ² H ⁵ COH) ⁴ PH ⁴ I.
Carbone . . .	34,78	32,14	36,54
Hydrogène . .	7,29	6,54	7,1

Propriétés de l'iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium. — Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux blancs et brillants qui, vus au microscope, offrent l'apparence de lamelles rhomboédriques. Il se conserve assez bien quelque temps, quand il est pur, mais s'altère rapidement au bout de quelques jours s'il n'a pas été purifié par recristallisation dans le chloroforme bouillant. Cette altération se produit au bout de quelques heures dans le vide. C'est probablement la petite portion du composé à 3^{mol} d'aldéhyde qu'il renferme dans ce cas, qui éprouve cette décomposition. Nous verrons le même fait se produire à propos de l'œnanthol.

Ce corps fond à 95°-96° sans perdre de l'acide iodhydrique et se transforme en un liquide incolore. L'acide nitrique l'attaque vivement à froid avec dégagement de vapeurs rutilantes et mise en liberté de l'iode. Il est très soluble dans l'alcool et un peu dans l'éther. La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, ne laisse déposer que quelques cristaux, la majeure partie restant à l'état sirupeux et ne cristallisant qu'après un temps assez long. L'eau ne le dissout pas à froid et le décompose à l'ébullition en dégageant de l'hydrogène phosphoré.

Traité par une solution concentrée de potasse, ce corps se dissout avec élévation de température et l'on voit un liquide huileux monter à la surface de l'eau.

Pour isoler ce nouveau composé, on opère de la façon suivante :

Préparation de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium. — On traite un certain poids du composé blanc (A) obtenu en dissolvant de l'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde propionique refroidie et reprenant le mélange par l'éther, par une solution de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour s'emparer de tout l'iode. On agite, à plusieurs reprises, cette solution avec de l'éther. La solution étherée, séparée à l'aide d'un entonnoir à robinet et distillée, laisse un liquide incolore sentant l'hydrogène phosphoré.

Le liquide ainsi obtenu est laissé pendant plusieurs jours sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, sans présenter aucun indice de cristallisation, et finit par perdre toute odeur d'hydrogène phosphoré. Placé pendant dix jours dans le vide sur de l'acide sulfurique, il devient sirupeux. Je l'ai analysé dans cet état :

I. 0^{gr}, 2875 de matière ont fourni 0^{gr}, 504 d'acide carbonique et 0^{gr}, 247 d'eau.

II. 0^{gr}, 1355 de matière ont fourni 0^{gr}, 412 d'acide carbonique et 0^{gr}, 207 d'eau.

III. 0^{gr}, 4345 de matière, oxydés par la méthode de Carius, ont donné 0^{gr}, 2175 de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui donne pour 100 :

	I.	II.	III.	Calcul pour (C ³ H ⁶ O) ³ PH ⁴ OH.
Carbone . . .	47,80	47,70	»	47,78
Hydrogène . .	9,85	9,76	»	10,17
Phosphore . .	»	»	13,85	13,71
Oxygène . . .	»	»	»	28,31
				99,97

Ces nombres concordent avec ceux de la formule



Donc, en perdant de l'iode, la molécule se simplifie et

perd aussi de l'aldéhyde. On trouve, en effet, de l'aldéhyde propionique dans l'éther distillé. Ce liquide sirupeux, incristallisable, est donc l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium.

Propriétés de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium. — Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther et un peu dans l'eau. Mis en contact avec ce dernier liquide, il tombe d'abord au fond et ne se dissout que par l'agitation. L'addition de chlorure de calcium ne le sépare pas de la solution aqueuse.

La solubilité dans l'eau est plus grande à froid qu'à chaud. En effet, la solution aqueuse se trouble quand on la chauffe et redevient limpide par le refroidissement. On peut reproduire cette expérience plusieurs fois de suite.

Je me suis assuré que la solution aqueuse de l'aldéhyde propionique ne présentait pas cette particularité.

La solution aqueuse de l'hydrate de tétrahydroxypropylidenphosphonium est à réaction acide. Elle ne paraît pas se décomposer à l'ébullition et ne dégage pas d'hydrogène phosphoré. Elle offre une odeur éthérée agréable. Elle n'est pas précipitée à froid par le nitrate d'argent, mais la liqueur noircit bientôt. Si l'on additionne le nitrate d'argent d'un peu d'ammoniaque et que l'on chauffe légèrement, il se forme un miroir métallique.

L'hydrate de tétrahydroxypropylidenphosphonium n'est pas volatil. Chauffé dans un tube à essais, il perd de l'hydrogène phosphoré et se carbonne. Chauffé sur un fragment de porcelaine, il brûle sans résidu avec une flamme verte.

Ce composé, traité par une solution concentrée de soude, s'est échauffé en dégageant en abondance un gaz sans odeur qui brûlait avec une flamme pâle : c'était de l'hydrogène. En même temps, un liquide coloré se rassemblait à la surface de la solution alcaline. Le dégagement gazeux a continué longtemps sans chauffer. La petite quantité de

liquide coloré qui surnageait a été séparée à l'aide d'un entonnoir à robinet et examinée : ce liquide était oxydé vivement par l'acide nitrique, et le produit résultant de l'oxydation ne contenait pas d'acide phosphorique. Il était soluble dans une quantité suffisante d'eau et la solution aqueuse chauffée à l'ébullition dégageait de l'aldéhyde propionique, reconnaissable à son odeur, qui brûlait avec une flamme éclairante. Cette solution aqueuse réduisait le nitrate d'argent additionné d'un peu d'ammoniaque avec formation d'un miroir métallique.

Ce liquide coloré était donc de l'aldéhyde propionique un peu altérée par le contact prolongé de la solution alcaline concentrée.

J'ai examiné aussi la liqueur alcaline séparée du liquide dont je viens de parler : cette liqueur a été neutralisée par l'acide sulfurique et portée à l'ébullition pour chasser l'aldéhyde propionique qu'elle pouvait retenir. Ainsi traitée, elle réduisait le sulfate de cuivre additionné d'acide sulfurique et le bichlorure de mercure. Elle précipitait en blanc à froid le nitrate d'argent et le précipité noircissait à chaud. Si l'on ajoutait au nitrate d'argent un peu d'ammoniaque, il se formait encore un précipité noir, mais pas de miroir métallique. Le chlorure de baryum ammoniacal et le mélange magnésien ne précipitaient pas cette liqueur. Elle renfermait donc de l'acide hypophosphoreux.

Donc la potasse, en solution aqueuse, décompose l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium en mettant l'aldéhyde propionique en liberté et oxydant l'hydrogène phosphoré, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène.

V. — COMBINAISON DE L'ALDÉHYDE ISOBUTYLIQUE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

L'aldéhyde isobutylique que j'ai employée bout de 61° à 65°.

L'action de l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde isobutylique est très vive. Il est nécessaire de placer le flacon dans lequel s'opère la combinaison au sein de la glace, mais on peut se dispenser d'employer le mélange de glace et de sel.

En ajoutant quelques fragments d'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde isobutylique bien refroidie, on n'observe sur-le-champ rien de particulier; mais le lendemain on s'aperçoit que toute l'aldéhyde s'est transformée en une masse cristalline.

Cette matière est soluble dans l'alcool à 85° bouillant et cristallise par le refroidissement. Ces cristaux sont de jolis prismes, assez gros pour être nettement distingués à l'œil nu. Lavés avec un peu d'alcool froid et comprimés entre des feuilles de papier à filtre, ils fondent exactement à la température de 59°-60°. Ils ne renferment pas de phosphore.

L'absence de phosphore, rapprochée du point de fusion, de la forme cristalline et des conditions de formation de ce corps, me permettent, je crois, d'affirmer que c'est de la paraisobutylaldéhyde.

Le premier effet de l'iodure de phosphonium est donc de polymériser l'isobutylaldéhyde. Nous avons déjà observé le même fait avec l'aldéhyde éthylique.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde isobutylique avec l'iodure de phosphonium. — On ajoute 5^{gr} d'iodure de phosphonium dans 10^{gr} d'aldéhyde isobutylique bien refroidis, en ayant soin d'agiter. L'iodure de phosphonium se dissout sans que la température s'élève ni que la liqueur se colore. Le tout se prend en une masse blanche de consistance butyreuse qui, sortie de la glace, fond et donne un liquide très sirupeux et incolore. Ce liquide est dissous dans l'éther, et la solution éthérée, livrée à l'évaporation spontanée, l'abandonne de nouveau dans le même état.

Le liquide sirupeux ainsi obtenu a été placé six heures dans le vide, puis j'en ai fait une combustion :

0^{gr}, 3190 de matière ont donné 0^{gr}, 508 d'acide carbonique et 0^{gr}, 2385 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

		Calcul pour (C ⁴ H ⁸ O) ⁴ PH ³ I.	Calcul pour (C ⁴ H ⁸ O) ⁵ PH ³ I.
Carbone.....	43,42	42,66	45,97
Hydrogène.....	8,30	7,11	8,42
Phosphore.....	"	6,88	5,93
Iode.....	"	28,22	24,22
Oxygène.....	"	14,22	15,32
		100,09	99,96

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules (C⁴H⁸O)⁴PH³I et (C⁴H⁸O)⁵PH³I. Ils permettent de supposer que, si j'avais pu obtenir ce corps à l'état cristallisé, il renfermerait, comme les précédents, quatre molécules d'aldéhyde isobutylique unies à une seule d'iodure de phosphonium.

La combustion dont je donne les résultats ci-dessus m'ayant fait voir que j'avais affaire à un mélange, je n'ai pas cru devoir en faire une analyse complète. Il n'y avait pas intérêt à analyser un liquide sirupeux, incristallisable et que je n'avais pu réussir à purifier.

Propriétés de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'aldéhyde isobutylique. — Ce liquide, chauffé dans un tube à essais, perd d'abord de l'aldéhyde isobutylique, puis se colore et se décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et des fumées blanches d'acide iodhydrique. Il reste en dernier lieu un résidu noir peu abondant.

Ce liquide est soluble dans l'éther et le chloroforme. La solution chloroformique l'abandonne, par l'évaporation

spontanée, dans le même état. Il est insoluble dans la benzine à froid et se dissout dans ce liquide à l'ébullition. La benzine, en se refroidissant, le laisse encore sous la forme d'un liquide sirupeux. Il est insoluble dans le sulfure de carbone qui le précipite de sa solution étherée. Ce liquide est insoluble dans l'eau et plus lourd. L'eau le décompose, en partie du moins, à l'ébullition en produisant de l'hydrogène phosphoré. Il ne se dissout pas dans le bisulfite de sodium.

L'acide nitrique oxyde ce liquide en mettant de l'iode en liberté, et le produit de l'oxydation renferme de l'acide phosphorique.

Lavé avec du sulfure de carbone et redissous dans l'éther, on le retrouve encore, après le départ de ce dissolvant, sous la forme d'un liquide sirupeux et incristallisable.

J'ai réussi, de la même façon que précédemment, en traitant ce liquide par une solution aqueuse de potasse en présence de l'éther, à lui enlever l'iode. L'éther distillé laisse un liquide sirupeux et incolore dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

VI. — COMBINAISON DE L'ALDÉHYDE VALÉRIQUE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

L'aldéhyde valérique que j'ai employée avait été distillée entre 91° et 93°.

Quand on introduit de l'iodure de phosphonium pulvérisé dans de l'aldéhyde valérique, le liquide s'échauffe et se colore un peu. Il est nécessaire, pour obtenir un produit incolore, de refroidir au commencement ou d'opérer sur de petites quantités.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde valérique avec l'iodure de phosphonium. — 30^{es} d'aldéhyde valérique sont versés dans un flacon à large goulot que

l'on entoure de glace. On y introduit 11^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisé et l'on agite avec une baguette jusqu'à ce que le tout soit devenu une matière blanche et molle. On ajoute alors de l'éther et l'on filtre. La solution éthérée laisse par l'évaporation une matière cristalline blanche qui est la combinaison qu'on s'était proposé d'obtenir.

Il reste sur le filtre, si l'on n'a pas employé une quantité suffisante d'éther, une portion de la matière blanche et molle (A).

J'ai commencé par faire l'analyse de cette matière (A) après l'avoir comprimée entre des feuilles de papier à filtre et placée pendant vingt-quatre heures sous une cloche avec de l'acide sulfurique destiné à absorber les dernières traces d'éther. Elle jaunit un peu pendant qu'on la dessèche.

I. 0^{gr}, 2125 de matière ont fourni 0^{gr}, 360 d'acide carbonique et 0^{gr}, 173 d'eau.

II. 0^{gr}, 261 de matière ont fourni 0^{gr}, 4425 d'acide carbonique et 0^{gr}, 217 d'eau.

III. 0^{gr}, 2435 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr}, 055 de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	Calcul pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ⁴ PH ⁴ I.	Calcul pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ³ PH ⁴ I.
Carbone	46,19	46,20	»	47,45	42,85
Hydrogène	9,04	9,20	»	8,69	8,09
Phosphore	»	»	6,24	6,12	7,38
Iode	»	»	»	25,09	30,23
Oxygène	»	»	»	12,64	11,43
				99,99	99,98

Ces nombres se rapprochent de ceux de la formule

$(C^5H^{10}O)^4PH^4I$ et indiquent que la matière renferme probablement un peu du composé $(C^5H^{10}O)^3PH^4I$.

La matière cristalline déposée par la solution éthérée a été comprimée entre des feuilles de papier à filtre, lavée avec un peu d'éther, comprimée de nouveau, placée dans le vide vingt-quatre heures et analysée.

I. Cette analyse a été faite sur la matière laissée trois jours dans le vide et qui a un peu jauni.

0^{gr}, 349 de matière ont fourni 0,614 d'acide carbonique et 0^{gr}, 278 d'eau.

II. 0^{gr}, 582 de matière, calcinés avec de la chaux sodée, ont fourni 0^{gr}, 271 d'iodure d'argent.

III. 0^{gr}, 450 de matière, calcinés avec de la chaux sodée, ont donné 0^{gr}, 208 d'iodure d'argent.

IV. Ce dosage a été fait sur une matière obtenue dans une autre préparation. On ne l'a pas desséchée dans le vide.

0^{gr}, 3255 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr}, 076 de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^4PH^4I$.
Carbone	47,85	»	»	»	47,45
Hydrogène . . .	8,85	»	»	»	8,69
Iode	»	25,10	24,97	»	25,09
Phosphore . . .	»	»	»	6,46	6,12
Oxygène	»	»	»	»	12,64
					99,99

Ces nombres s'accordent avec ceux de la formule



Le corps ainsi obtenu cristallise confusément et s'altère avec facilité, probablement parce qu'il renferme encore un

peu du composé $(C^5H^{10}O)^3PH^4I$. J'ai pu obtenir ce corps bien cristallisé en opérant de la façon suivante :

Je dissous 11^{gr} d'iodure de phosphonium finement pulvérisés dans 30^{gr} d'aldéhyde placés dans la glace. Quand le tout est pris en une masse molle et blanche, j'ajoute de l'éther, trois fois le volume de la matière, dans le flacon encore refroidi. Tout se dissout. Quelques fragments d'iodure qui restent au fond sont décomposés par l'éther. Je place le flacon débouché sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Au bout de vingt-quatre heures, de petits cristaux très brillants se sont déposés sur les parois et au fond du flacon. Alors le liquide restant est décanté. Ces cristaux sont recueillis, comprimés entre des feuilles de papier à filtre, lavés avec un peu d'éther et comprimés de nouveau. Ils sont brillants, très blancs et assez durs ; examinés au microscope, ils offrent l'apparence de lamelles rhomboédriques. Voici l'analyse de ces cristaux :

I. 0^{gr}, 348 de matière ont donné 0^{gr}, 602 d'acide carbonique et 0^{gr}, 275 d'eau.

Ce qui donne :

	I.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^3PH^4I$.
Carbone	47,17	47,45
Hydrogène	8,77	8,69
Iode	"	25,09
Phosphore	"	6,12
Oxygène	"	12,64
		99,99

Ce corps est donc bien l'iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium.

Propriétés de ce composé. — Ce corps très pur se conserve assez bien. Il jaunit pourtant un peu. Chauffé à 75°,

il redevient blanc en perdant 0,6 pour 100 de son poids. Il est insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique concentré en sépare à froid de l'iode et l'oxyde très vivement à chaud.

Ce corps fond à 119° et donne un liquide transparent, un peu jaune, qui se concrète par le refroidissement en formant une substance vitreuse jaune. Chauffé plus fort, il se décompose en deux produits : un liquide incolore qui monte à la surface, c'est de l'aldéhyde valérique, et un liquide sirupeux, coloré en rouge, qui paraît retenir tout l'iode et tout l'hydrogène phosphoré.

Chauffé dans un tube à essais, il commence par fondre, puis donne des fumées blanches qui brûlent avec une flamme éclairante et l'on perçoit l'odeur de l'aldéhyde valérique, pas du tout celle de l'hydrogène phosphoré ; si l'on continue à chauffer, le liquide se colore fortement, entre en ébullition et finalement il ne reste presque rien au fond du tube.

Ce corps, chauffé à l'ébullition avec une solution aqueuse de potasse, dégage de l'hydrogène phosphoré mêlé d'hydrogène. En effet, le gaz qui prend ainsi naissance, recueilli dans une éprouvette, brûle en laissant sur les parois un dépôt de phosphore rouge. Il n'est pas entièrement absorbé par le sulfate de cuivre et le résidu brûle avec une flamme pâle. En même temps l'aldéhyde valérique mise en liberté se réunit à la surface et est résinifiée par la potasse. La solution alcaline neutralisée par l'acide sulfurique précipite abondamment par le mélange magnésien. Il s'est formé d'abord de l'hypophosphite qui, par l'action d'un excès de potasse, s'est transformé en phosphate.

Lorsqu'on traite le même corps par une solution froide de potasse et qu'on agite avec de l'éther, on réussit, comme avec les composés semblables, à lui enlever l'iode et à le remplacer par de l'oxhydyle. Voici comment il convient d'opérer.

Préparation de l'hydrate de trihydroxamylidenphosphonium. — La matière blanche (A), lavée à l'éther et comprimée entre des feuilles de papier, est mise dans un ballon. On verse dessus une solution de potasse contenant la quantité d'alcali suffisante pour s'emparer de tout l'iode, et l'on ajoute de l'éther. En agitant un peu, la matière blanche se dissout très vite. On décante l'éther et l'on renouvelle le traitement deux à trois fois. L'éther distillé laisse un liquide incolore, sirupeux, sentant l'hydrogène phosphoré qui par le refroidissement devient très épais. Cette substance, de consistance molle, a été analysée après être restée plusieurs jours dans le vide sur l'acide sulfurique.

I. 0^{gr},154 de matière ont fourni 0^{gr},334 d'acide carbonique et 0^{gr},1555 d'eau.

II. 0^{gr},198 de matière ont fourni 0^{gr},428 d'acide carbonique et 0^{gr},209 d'eau.

III. 1^{gr},109 de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont fourni 0^{gr},410 de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul	
				pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ³ PH ³ .	pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ³ PH ⁴ OH.
Carbone . . .	59,14	58,94	»	61,64	58,06
Hydrogène . .	11,21	11,71	»	11,30	11,29
Phosphore . .	»	»	10,2	10,61	10,00
Oxygène . . .	»	»	»	16,43	20,64
				99,98	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux des deux formules :
(C⁵H¹⁰O)³PH³ et (C⁵H¹⁰O)³PH⁴OH.

J'ai repris cette substance de consistance molle par une petite quantité d'une solution de potasse et j'ai agité avec de l'éther. La solution éthérée, abandonnée sous une cloche avec de l'acide sulfurique à l'évaporation, a laissé une matière cristalline baignée dans un liquide épais. J'ai com-

primé cette matière entre des feuilles de papier à filtre, je l'ai lavée avec un peu d'éther et redissoute dans ce véhicule. La solution éthérée a laissé de nouveau une matière cristalline blanche. Ces cristaux examinés au microscope avaient la forme de longs prismes.

Ils ont été analysés :

I. 0^{gr}, 2895 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr}, 1065 de pyrophosphate de magnésium.

II. 0^{gr}, 195 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 073 de pyrophosphate de magnésium.

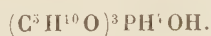
III. 0^{gr}, 3515 de matière ont fourni 0^{gr}, 743 d'acide carbonique et 0^{gr}, 350 d'eau.

IV. 0^{gr}, 2980 de matière ont fourni 0^{gr}, 6300 d'acide carbonique et 0^{gr}, 298 d'eau.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul pour (C ⁵ H ¹⁰ O) ³ PH ⁴ OH.
Carbone . . .	»	»	57,64	57,65	58,06
Hydrogène .	»	»	11,10	11,10	11,29
Phosphore .	10,17	10,35	»	»	10,00
Oxygène . . .	»	»	»	»	20,64
					99,99

Ces nombres se rapportent à la formule



C'est donc l'hydrate de trihydroxamylidenphosphonium.

Propriétés de ce composé. — Ce corps est nettement cristallisé en prismes durs et blancs qui se conservent très bien. Il fond à 125°-126° et l'on peut élever la température jusqu'à 160°, sans que le liquide manifeste trace de décomposition. Chauffé dans un tube d'essais, il fond, jaunit et donne des vapeurs blanches qui brûlent avec une flamme

verte et laisse finalement un très faible résidu charbonneux.

Ce corps est insoluble dans l'eau et plus léger. L'acide nitrique ne l'oxyde pas à froid. Les cristaux se ramassent à la surface de l'acide et se convertissent, au bout d'une heure environ, en un liquide huileux très réfringent. Le nitrate d'argent ne le colore pas à froid. Avec l'addition d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude on obtient, en chauffant très légèrement, un miroir métallique. Une solution de soude ne l'altère pas à froid, mais à chaud elle le dissout en dégageant un gaz. J'ai eu à ma disposition une trop petite quantité de ce corps pour étudier complètement cette réaction.

VII. — COMBINAISON DE L'ŒNANTHOL AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

L'œnanthol que j'ai employé avait passé à la distillation entre 153° et 155°. Les auteurs assignent à ce liquide comme point d'ébullition la température de 154°.

Préparation de la combinaison de l'œnanthol avec l'iodure de phosphonium. — On verse dans un petit flacon à large goulot 17^{gr} d'œnanthol. Le flacon est placé dans la glace et l'on y introduit 6^{gr} d'iodure de phosphonium bien pulvérisés. L'œnanthol se transforme rapidement, si l'on a soin d'agiter, en une substance molle, tandis que l'iodure de phosphonium se dissout. Vers la fin le liquide s'échauffe un peu. Quand la réaction paraît achevée, on ajoute de l'éther. La substance blanche ne se dissout pas. Elle est jetée sur un filtre, lavée avec un peu d'éther et finalement comprimée entre des feuilles de papier à filtre.

Cette substance est très altérable et jaunit par places du jour au lendemain pendant qu'on la comprime. Elle est reprise par le chloroforme bouillant qui, en se refroidissant, l'abandonne à l'état cristallisé.

On obtient ainsi une matière très blanche, douce au toucher, à l'aspect brillant et nacré qui, examinée au microscope, se présente sous la forme de lamelles minces.

Analyse de cette matière. — Elle est très altérable et jaunit rapidement. Il a fallu me contenter pour les analyses suivantes de la comprimer avec soin entre des feuilles de papier à filtre jusqu'à ce qu'elle ne mouillât plus le papier :

I. 0^{gr},2525 de matière ont fourni 0^{gr},4955 d'acide carbonique et 0^{gr},2275 d'eau.

II. 0^{gr},174 de matière ont fourni 0^{gr},341 d'acide carbonique et 0^{gr},160 d'eau.

III. 0^{gr},2825 de matière ont fourni 0^{gr},5545 d'acide carbonique et 0^{gr},254 d'eau.

IV. 0^{gr},4195 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné 0^{gr},1625 d'iodure d'argent.

V. 0^{gr},273 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},053 de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul	
						pour (C ⁷ H ¹⁴ O) ⁴ PH ⁴ I.	pour (C ⁷ H ¹⁴ O) ³ PH ⁴ I.
C . .	53,51	53,44	53,45	»	»	54,36	50,00
H . .	10,00	10,21	9,98	»	»	9,70	9,12
Ph .	»	»	»	»	5,37	5,01	6,15
I . .	»	»	»	20,93	»	20,55	25,19
O . .	»	»	»	»	»	10,35	9,52
						99,97	99,98

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules (C⁷H¹⁴O)⁴PH⁴I et (C⁷H¹⁴O)³PH⁴I.

C'est un mélange composé en majeure partie du premier de ces corps mêlé avec une faible quantité du second. En effet, j'ai lavé ce composé à trois reprises avec de l'éther, puis je l'ai comprimé avec soin entre des

feuilles de papier à filtre et analysé de nouveau. J'ai obtenu ainsi :

I. 0^{gr}, 2245 de matière ont fourni 0^{gr}, 447 d'acide carbonique et 0^{gr}, 265 d'eau.

II. 0^{gr}, 2955 de matière ont fourni 0^{gr}, 587 d'acide carbonique et 0^{gr}, 260 d'eau.

III. 0^{gr}, 323 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont fourni 0^{gr}, 060 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 0^{gr}, 311 de matière, traités de même, ont fourni 0^{gr}, 058 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0^{gr}, 232 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 086 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul pour (C ⁷ H ¹⁴ O) ⁴ PH ⁴ I.
C. . .	54, 29	54, 17	»	»	»	54, 36
H . .	10, 14	9, 77	»	»	»	9, 70
Ph. .	»	»	5, 13	5, 15	»	5, 01
I. . .	»	»	»	»	20, 03	20, 55
O . .	»	»	»	»	»	10, 35
						99, 97

Ces nombres concordent bien avec ceux de la formule (C⁷H¹⁴O)⁴PH⁴I.

Ce corps est donc l'iodure de tétrahydroxœnanthyliden-phosphonium.

L'éther qui a servi à laver ce corps est coloré. Abandonné à l'évaporation spontanée, il se colore de plus en plus et laisse, comme résidu, une petite quantité d'une substance cristalline brune trop altérée pour être soumise à l'analyse. C'est probablement cette substance qui rend si altérable la matière cristalline obtenue par cristallisation dans le chloroforme bouillant.

Propriétés de l'iodure de tétrahydroxœnanthyliden-

phosphonium. — Le corps ainsi purifié par des lavages à l'éther se conserve bien. Il est très blanc, doux au toucher et, examiné au microscope, il se présente sous l'aspect de lamelles minces.

Il fond à 120°-122° en donnant un liquide un peu jaune. Chauffé dans un tube à essais, il fond en émettant des vapeurs blanches combustibles. Le liquide de fusion ainsi obtenu se colore beaucoup et finit par se volatiliser en laissant un faible résidu charbonneux. Il ne se dégage pas d'hydrogène phosphoré.

Ce corps est insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Chauffé avec ce liquide il dégage un peu d'hydrogène phosphoré et se rassemble à la surface sous forme de gouttelettes huileuses. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme froid et soluble dans ce liquide à l'ébullition.

Traité par une solution de potasse, en présence de l'éther, il perd, comme les précédents, son iode. La solution éthérée, distillée, laisse un liquide un peu jaune et sirupeux qui, au bout de quelque temps, se remplit d'une matière cristalline. Cette matière, séparée, par compression entre des feuilles de papier à filtre, du liquide qui la baigne et lavée avec un peu d'éther, est légèrement jaune et présente une consistance molle. Le produit de son oxydation par l'acide nitrique renferme de l'acide phosphorique.

Cette matière n'a pas été analysée.

VIII. — COMBINAISON DU CHLORAL AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Le chloral anhydre que j'ai employé distille de 94° à 97°.

Préparation de cette combinaison. — On introduit dans un flacon à large goulot, placé dans un mélange de

glace et de sel, 12^{gr} de chloral anhydre et 8^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Le chloral se colore de suite en rose. En agitant avec une baguette, l'iodure se dissout et il se forme une masse butyreuse blanche un peu rosée. On ajoute alors de l'éther qui dissout cette matière butyreuse en se colorant en rouge et il reste au fond des cristaux d'iodure de phosphonium. De ces cristaux partent des bulles gazeuses dont la majeure partie est absorbée par la solution étherée. En agitant de temps à autre, le dégagement gazeux continue et l'iodure finit par disparaître entièrement au bout de vingt-quatre heures. Alors la solution étherée est versée dans une capsule. Elle émet des vapeurs qui sont comme le gaz dégagé précédemment de l'acide iodhydrique. Cette capsule est placée sous une grande cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Au bout de vingt-quatre heures, en soulevant la cloche, il s'en échappe d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique et l'on trouve le contenu de la capsule pris en une masse cristalline. Cette substance est jetée sur un filtre pour laisser écouler un peu de liquide, lavée avec de l'éther et comprimée entre des feuilles de papier à filtre. Les cristaux ainsi obtenus ont été laissés vingt-quatre heures dans le vide et analysés.

I. 0^{gr},703 de matière ont fourni 0^{gr},377 d'acide carbonique et 0^{gr},1125 d'eau.

II. 0^{gr},416 de matière ont fourni 0^{gr},222 d'acide carbonique et 0^{gr},0725 d'eau.

III. 0^{gr},4435 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},151 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 0^{gr},347 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr},1185 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0^{gr},3725 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr},1275 de pyrophosphate de magnésium.

VI. 0^{gr},3910 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont fourni 1^{gr},007 de chlorure d'argent fondu.

VII. 0^{sr},2885 de matière, oxydés par le procédé Carius, ont donné 0^{sr},742 de chlorure d'argent fondu.

VIII. 0^{sr},600 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné 1^{sr},538 de chlorure d'argent fondu.

Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Calcul	
									pour (CCl ³ COH) ² PH ³ .	pour (CCl ³ COH) ² PH ³ +H ² O
C...	14,62	14,55	»	»	»	»	»	»	14,59	13,83
H...	1,77	1,93	»	»	»	»	»	»	1,52	2,01
Pb...	»	»	9,42	9,45	9,47	»	»	»	9,42	8,93
Cl...	»	»	»	»	»	63,71	63,69	63,40	64,74	61,38
O...	»	»	»	»	»	»	»	»	9,72	13,83
									99,99	99,98

J'ai cru d'abord que le corps analysé était souillé par une petite quantité du composé $(\text{CCl}^3\text{COH})^2\text{PH}^3 + \text{H}^2\text{O}$, ce qui aurait expliqué la perte de 1 pour 100 éprouvée par le chlore et j'ai essayé de le purifier en le faisant recristalliser dans une quantité d'éther insuffisante pour tout dissoudre. J'ai dosé le chlore dans la matière cristallisée ainsi obtenue, bien comprimée et desséchée dans le vide. Les résultats se trouvent indiqués aux n^{os} VII et VIII. On voit qu'ils ne diffèrent pas de celui qu'on a obtenu avec la matière primitive.

Je pense donc qu'il faut assigner à ce corps la formule $(\text{CCl}^3\text{COH})^2\text{PH}^3$ et le considérer comme de la dihydroxy-chloralphosphine. Pour légitimer cette conclusion, il me suffit de démontrer que le chloral lui-même perd de l'acide chlorhydrique et qu'il est presque impossible de conserver ce corps pendant quelque temps à l'état de pureté.

M. Dumas (1), dans son Mémoire classique sur le chloral, a analysé du chloral purgé une seule fois par l'acide sulfu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LVI, p. 130.

rique chaud, par l'ébullition et la distillation sur la chaux. L'illustre chimiste fait remarquer qu'il a apporté le plus grand soin à cette analyse, et l'on comprend la valeur de ces mots dans la bouche du grand maître.

Voici cette analyse :

I. 0^{gr},696 ont donné 0^{gr},426 d'acide carbonique et 0^{gr},051 d'eau.

II. 0^{gr},690 du même, décomposés par la chaux vive, ont produit 1^{gr},975 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire les résultats suivants :

		Calcul pour CCl ³ COH.
Carbone.....	16,9	16,6
Hydrogène.....	0,8	0,7
Chlore.	70,7	71,9
Oxygène.....	11,6	10,8
		100,0

Le chlore est faible de 1,2 pour 100.

M. Dumas traite une seconde fois le chloral par l'acide sulfurique, l'ébullition et la baryte, et a soin de diviser la matière provenant de la dernière rectification sur la baryte en trois époques : il met de côté le premier quart, recueille ensuite la moitié du produit. C'est ce produit moyen qu'il soumet à l'analyse.

Voici les résultats de son analyse :

I. 0^{gr},506 donnent 0^{gr},036 d'eau et 0^{gr},304 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},631 donnent 0^{gr},045 d'eau et 0^{gr},379 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},437 ont donné 1^{gr},266 de chlorure d'argent fondu.

Il obtient ainsi :

			Calcul pour CCl ³ COH.
Carbone.....	16,62	16,61	16,6
Hydrogène.....	0,78	0,79	0,7
Chlore.....	»	71,60	71,9
Oxygène.....	»	11,00	10,8
			100,0

La concordance du carbone et de l'hydrogène avec les nombres théoriques est parfaite, mais le chlore diffère encore de 0,3 en moins. Cette différence sans doute est de la grandeur des erreurs d'analyse; mais, étant donnée l'habileté bien connue de l'auteur et la précision si grande du dosage du charbon et de l'hydrogène, il est permis d'y voir encore une petite perte de chlore.

Je trouve de nouveaux arguments dans le Mémoire de Liebig sur le même sujet ⁽¹⁾. Voici les analyses sur lesquelles l'illustre chimiste s'appuie pour arriver à la formule du chloral :

				Calcul pour CCl ³ COH.
Carbone.....	20,009	16,654	17,636	16,6
Chlore.....	69,863	71,269	69,569	71,9
Oxygène.....	* 10,128	12,050	12,795	»

Le deuxième dosage de chlore diffère de 0,7 du troisième : c'est beaucoup pour un chimiste aussi habile que Liebig; mais ce qui frappe le plus, c'est la différence de ces résultats avec ceux de M. Dumas. Le premier et le troisième dosage de chlore diffèrent de plus de 2 pour 100 du nombre théorique, et le second, qui est le meilleur, diffère encore de 0,7 pour 100.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLIX, p. 174.

Ces divergences prouvent évidemment combien il est difficile d'obtenir du chloral chimiquement pur.

Enfin, ces dernières années, MM. Engel et Moitessier se sont beaucoup occupés du chloral anhydre et de l'hydrate de chloral. Ils ont constaté que du chloral, purifié avec le plus grand soin et recueilli finalement au milieu d'une distillation, dégageait au bout de quelques heures de l'acide chlorhydrique, à toutes les températures ⁽¹⁾, dans le vide.

En fait, j'ai constaté directement que le chloral que j'ai employé, dissous dans l'eau, est à réaction acide et précipite le nitrate d'argent. Le chloral absolument pur ne le précipite pas.

J'ai voulu m'assurer si, en reprenant par l'éther en quantité insuffisante ce composé, la portion non dissoute aurait la même composition que la portion dissoute et recristallisée. J'ai fait deux dosages de phosphore.

I. 0^{gr},2795 de matière (portion non dissoute par l'éther), oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},0935 de pyrophosphate de magnésium.

II. 0^{gr},317 de matière cristallisée dans l'éther, traités de même, ont donné 0^{gr},107 de pyrophosphate de magnésium.

Ces résultats donnent :

$$\text{Phosphore} \dots\dots \frac{1}{9,25} \quad \cdot \quad \frac{11}{9,33}$$

C'est donc bien le même composé.

Propriétés de la dihydroxychloralosphine. — Ce corps cristallise en petits prismes durs et très blancs qui se conservent bien. Il fond vers 143° en se décomposant et possède une odeur particulière désagréable. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 97.

additionnée de bichlorure de platine et d'acide chlorhydrique ne fournit pas de précipité. Si l'on ajoute de l'éther à ce mélange, il ne s'en produit pas davantage. Ce corps est un peu soluble dans l'eau et ce liquide ne paraît pas l'altérer à l'ébullition. La solution aqueuse précipite en noir le nitrate d'argent sans formation de miroir métallique, même avec addition au mélange d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude.

Chauffé brusquement dans un tube à essais, il fond en émettant des vapeurs blanches, puis dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme spontanément dans l'intérieur du tube. La majeure partie de la substance se volatilise et il reste au fond un léger résidu charbonneux.

J'ai déterminé la perte de poids qu'éprouve ce composé quand on le chauffe à l'étuve à 100°.

1^{er}, 941 de matière, chauffés trois heures à l'étuve, pesaient après 1^{er}, 134, ce qui représentait une perte de 41^{er}, 57 pour 100. Après trois heures de plus, on a trouvé 1^{er}, 100. Il avait donc perdu 43^{er}, 32 pour 100 de son poids.

J'ai dosé le phosphore et le chlore dans cette substance ainsi chauffée :

I. 0^{er}, 3040 de matière, traités par le procédé de Carius, ont donné 0^{er}, 1325 de pyrophosphate de magnésium.

II. 0^{er}, 2915 de matière, traités de même, ont donné 0^{er}, 595 de chlorure d'argent fondu.

III. 0^{er}, 2745 de matière, traités de même, ont donné 0^{er}, 560 de chlorure d'argent fondu.

Ces résultats donnent en centièmes :

	I.	II.	III.
Phosphore	12,06	»	»
Chlore	»	50,49	50,47

ce qui indique que le corps chauffé perd du chlore et

s'enrichit par suite en phosphore ; mais il perd en même temps du chloral, comme on le verra plus loin, par l'analyse du produit volatilisé.

J'ai chauffé quelques grammes de cette matière au bain d'huile dans une petite cornue munie d'un thermomètre et communiquant avec un récipient refroidi.

Ce corps a commencé déjà à se sublimer vers 100° et de petits prismes se sont déposés dans le col de la cornue. La quantité de ces cristaux a beaucoup augmenté quand la température fut arrivée à 120° . Enfin, à 140° environ, le corps a commencé à fondre en se décomposant et émettant des vapeurs blanches acides qui présentaient la même odeur que le corps lui-même.

J'ai dissous dans un peu d'éther la matière cristalline qui s'était déposée sur les parois du col de la cornue. Elle a recristallisé par l'évaporation du dissolvant. La petite quantité de matière ainsi obtenue a été employée pour faire un dosage de phosphore, après avoir été au préalable comprimée avec soin entre des feuilles de papier à filtre et laissée vingt-quatre heures dans le vide.

$0^{\text{gr}}, 168$ de matière, oxydés par le procédé Carius, ont donné $0^{\text{gr}}, 0365$ de pyrophosphate de magnésium, ce qui fait 6 pour 100 de phosphore. Ce nombre concorde avec les résultats trouvés pour la matière chauffée à 100° et se rapproche de celui qu'exige la formule $(\text{CCl}^3\text{COH})^3\text{PH}^3$ qui donne 6,5 pour 100 de phosphore.

J'ai examiné avec soin l'action de la soude sur la dihydroxychloralphosphine. J'ai versé une solution concentrée de soude sur une certaine quantité de cette substance. Elle s'est dissoute avec production de chaleur et dégagement d'un gaz qui était de l'hydrogène. Je n'ai pas pu constater la présence de l'hydrogène phosphoré dans le gaz dégagé. En même temps la liqueur s'est colorée en rouge et il ne s'est pas produit de chloroforme. La liqueur alcaline ainsi obtenue précipitait abondamment en

blanc par le nitrate d'argent et l'acide nitrique. Neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle réduisait en blanc le bichlorure de mercure et elle se colorait en beau bleu par le molybdate d'ammoniaque additionné d'acide chlorhydrique.

J'ai acidulé la majeure partie de cette liqueur par l'acide sulfurique et l'ai distillée. Le liquide distillé était acide et réduisait en noir à chaud le nitrate d'argent. En additionnant ce mélange d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude, j'ai obtenu un léger miroir métallique. Ce liquide distillé renfermait un peu d'acide chlorhydrique; chauffé avec de l'hydrate de plomb et filtré bouillant, il a laissé déposer, après concentration, quelques cristaux de formiate de plomb mêlés à un peu de chlorure de plomb.

J'ai examiné aussi le résidu qui restait après la distillation au bain d'huile de la liqueur alcaline acidulée par l'acide sulfurique. Le sulfate de cuivre y déterminait à chaud un précipité marron, soluble dans l'acide chlorhydrique. Le molybdate d'ammoniaque acidulé par ce même acide le colorait en beau bleu. Le mélange magnésien n'y produisait aucun précipité.

Je me suis assuré que ni l'aldéhyde ordinaire, ni le chloral en solution aqueuse ne se coloraient pas du tout par le molybdate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

La dihydroxychloralosphine est donc décomposée par la soude en acide chlorhydrique, acide formique, acide hypophosphoreux et hydrogène. Je donnerai, dans le second Chapitre, l'équation qui représente cette décomposition.

De plus, l'hydrogène naissant paraît transformer un peu de chloral en aldéhyde, puisque le liquide distillé donne un léger miroir métallique avec le nitrate d'argent additionné d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude. Cette action secondaire n'a rien qui doive surprendre,

puisque M. Personne a montré que l'hydrogène naissant enlève le chlore au chloral et régénère l'aldéhyde.

IX. — COMBINAISON DU BUTYLCHLORAL AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Préparation de cette combinaison. — Le butylchloral que j'ai employé bout à 153°-154°.

Pour préparer ce corps, on suit la marche déjà indiquée à propos du chloral : 16^{gr} de butylchloral placés dans un flacon à large goulot et bien refroidis sont mis en contact avec 8^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Le liquide se colore en rose. On a soin de tenir le flacon fermé et d'agiter de temps en temps avec une baguette qu'on essuie chaque fois avec soin pour éviter la formation, à l'air, de l'hydrate de butylchloral. Au bout de trois heures environ on ajoute de l'éther qui se colore. Il reste au fond beaucoup d'iodure non dissous. De chaque cristal partent des bulles de gaz qui se dissolvent dans l'éther. Au bout de vingt-quatre heures tout l'iodure de phosphonium est entré en dissolution. On verse alors la solution étherée dans une capsule et on la place sous une grande cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Pendant cette opération le liquide fume à l'air. Le lendemain on trouve dans la capsule une abondante cristallisation, et, en soulevant la cloche, il s'en échappe des fumées blanches d'acide iodhydrique.

La matière cristallisée est jetée sur un filtre, lavée avec un peu d'éther et comprimée entre des feuilles de papier à filtre. Je l'ai analysée après l'avoir desséchée dans le vide :

I. 0^{gr},2245 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},5015 de chlorure d'argent fondu.

II. 0^{gr},4315 de matière ont donné 0^{gr},3895 d'acide carbonique et 0^{gr},1470 d'eau.

III. 0^{gr}, 2425 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr}, 5445 de chlorure d'argent fondu.

IV. 0^{gr}, 243 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 0695 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0^{gr}, 3105 de matière, traités de même, ont donné 0^{gr}, 092 de pyrophosphate de magnésium.

VI. 0^{gr}, 285 de matière ont donné 0^{gr}, 257 d'acide carbonique et 0^{gr}, 1010 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul pour (C ⁴ Cl ³ H ⁵ O) ² PH ³ .
C. . . .	»	24,61	»	»	»	24,59	24,93
H. . . .	»	3,78	»	»	»	3,92	3,37
Cl. . . .	55,26	»	55,55	»	»	»	55,32
PH. . .	»	»	»	7,91	8,19	»	8,05
O. . . .	»	»	»	»	»	»	8,31
							99,98

Ces nombres concordent avec ceux exigés par la formule (C⁴Cl³H⁵O)²PH³.

Ce corps est donc la dihydroxybutylchloralosphine.

Propriétés de la dihydroxybutylchloralosphine. —

Ce corps cristallise en prismes blancs et durs qui se conservent bien. Il fond à 96° sans décomposition apparente, et le liquide provenant de la fusion ne paraît pas encore s'altérer à la température de 105°. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et insoluble dans l'eau froide et bouillante qui ne paraît pas l'altérer. Pourtant l'eau, qui a été chauffée à l'ébullition avec ce corps précipite en noir par le nitrate d'argent.

Chauffé dans un tube à essais, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui prend feu dans l'intérieur du tube, puis quelques gouttes d'un liquide incolore se condensent sur les parois, et finalement il reste un peu de charbon.

Ce composé n'est pas oxydé par l'acide nitrique à froid,

mais est attaqué vivement à chaud. Une solution concentrée de soude le dissout en chauffant, et il se dégage de l'hydrogène. Il distille en même temps une petite quantité d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et plus lourd, doué d'une odeur piquante, qui est du propylène dichloré. On sait, en effet, que ce corps prend naissance quand on traite le butylchloral par une solution de soude.

J'ai examiné la solution alcaline résultant de l'action de la soude sur la dihydrobutylchloralosphine. Cette solution est colorée en rouge. Acidulée par l'acide chlorhydrique et suffisamment étendue d'eau pour faire disparaître sa coloration, elle devient d'un beau bleu avec le molybdate d'ammonium. Elle donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent et l'acide nitrique. Elle ne se trouble pas par l'addition du mélange magnésien. Cette liqueur a été acidulée par l'acide sulfurique, puis distillée. Le liquide distillé réduisait en blanc à chaud le bichlorure de mercure, et en noir le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque.

La dihydroxybutylchloralosphine est donc décomposée par la soude en acides formique, chlorhydrique et hypophosphoreux, propylène dichloré et hydrogène. Je donnerai dans le second Chapitre l'équation qui exprime cette décomposition.

X. — COMBINAISON DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Je me suis borné à constater que les aldéhydes de la série aromatique pouvaient aussi entrer en combinaison avec l'iodure de phosphonium. Ces combinaisons n'étant pas cristallisables ni volatiles, je n'ai pas cru devoir les analyser; elles s'obtiennent d'ailleurs de la même façon que les précédentes.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde ben-

zoïque avec l'iodure de phosphonium. — On verse dans un flacon que l'on entoure de glace 21^{gr} d'aldéhyde benzoïque, et l'on y introduit 16^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Ce dernier se dissout sans élévation de température, en ayant soin d'agiter, et l'aldéhyde se transforme en une masse de consistance butyreuse. On ajoute alors de l'éther qui dissout le tout et l'on obtient ainsi une dissolution légèrement colorée en jaune. Cette solution éthérée, abandonnée sous une cloche sur de l'acide sulfurique, laisse pour résidu un liquide sirupeux également coloré en jaune.

Ce liquide possède l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Au bout d'un mois environ, il acquiert la consistance du miel. Si on l'examine alors au microscope, on y distingue quelques longs prismes empâtés dans un liquide jaune.

Il est facile de lui enlever l'iode en le traitant par une solution aqueuse de potasse et l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther. Ce dernier, chassé par la distillation, laisse un liquide sirupeux un peu coloré en jaune qui, laissé sous une cloche avec de l'acide sulfurique, devient très épais au bout d'un certain temps, mais ne présente pas trace de cristallisation.

XI. — COMBINAISON DE L'ALDÉHYDE SALICYLIQUE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Quand on introduit l'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde salicylique, la réaction est très vive, le liquide entre en ébullition et noircit. Il faut donc refroidir.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde salicylique avec l'iodure de phosphonium. — On place 12^{gr} d'aldéhyde salicylique dans un mélange de glace et de sel et l'on y ajoute peu à peu 4^{gr} d'iodure de phosphonium

pulvérisés. Le liquide ne s'échauffe pas. Par l'agitation, le tout se transforme en une masse butyreuse blanche teintée de jaune. On ajoute alors de l'éther et tout se dissout. Cette solution, placée sous une cloche sur l'acide sulfurique, abandonne un liquide huileux très coloré en brun foncé.

Ce liquide est un peu soluble dans le chloroforme bouillant qui l'abandonne par l'évaporation spontanée dans le même état. Ce corps n'ayant pu être obtenu à l'état cristallisé, je ne l'ai pas examiné davantage.

XII. — COMBINAISON DE L'ACÉTONE AVEC L'IODURE DE PHOSPHONIUM.

Les acétones possédant un grand nombre de propriétés des aldéhydes, il y avait lieu d'essayer l'action de l'iodure de phosphonium sur ces corps. J'ai fait quelques essais avec l'acétone ordinaire.

Si l'on fait agir à la température ordinaire de l'iodure de phosphonium sur l'acétone, ce liquide se colore, s'échauffe beaucoup, entre en ébullition et il se dégage de l'hydrogène phosphoré. Il est donc nécessaire de refroidir.

Préparation de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'acétone. — On verse dans un flacon à large goulot 23^{gr} d'acétone et on le place dans un mélange de glace et de sel, puis on y ajoute 16^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Il ne se dégage pas d'hydrogène phosphoré. La liqueur se colore un peu en jaune. En agitant, tout l'iodure se dissout au bout de quelques heures. On obtient ainsi un liquide qui n'est pas sirupeux et est un peu coloré en jaune. Ce liquide est insoluble dans l'éther et en dissout un peu. On le lave deux à trois fois avec de l'éther et on le verse dans une capsule pour laisser évaporer l'éther qu'il a dissous.

On obtient ainsi un liquide mobile, à peine coloré. 18^{gr}

d'iodure de phosphonium et 24^{gr} d'acétone ont donné, après lavage à l'éther, 57^{gr} de composé y compris l'éther qu'il dissout.

Propriétés de ce composé. — Il se présente sous l'apparence d'un liquide huileux à peine coloré. Ce liquide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il est plus lourd que ce dernier liquide. L'éther et le sulfure de carbone le séparent de sa solution alcoolique.

Chauffé dans un tube à essais, il se décompose, émet d'abord des vapeurs d'acide iodhydrique, puis de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme, et il reste un liquide très coloré en rouge qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse rouge. Si l'on chauffe plus fort, la matière se charbonne. Ce liquide n'est donc pas volatil.

Ce liquide se colore et émet des vapeurs blanches d'acide iodhydrique quand on le place dans le vide. En ouvrant la cloche, on la trouve remplie de vapeurs acides fumant à l'air.

La solution aqueuse de ce composé présente une réaction acide. Elle fait effervescence avec le carbonate de sodium et dégage de l'acide carbonique en même temps qu'on perçoit l'odeur de l'hydrogène phosphoré.

L'acide nitrique sépare de l'iode de cette solution aqueuse. L'acétate neutre de plomb la précipite en jaune. Le nitrate d'argent la précipite aussi en jaune pâle, mais au bout de quelques minutes la liqueur surnageante et le précipité noircissent. En un mot, ce composé se conduit, à l'égard de ces réactifs, comme s'il renfermait de l'acide iodhydrique.

J'ai fait l'analyse de ce composé, après l'avoir lavé plusieurs fois à l'éther et placé trois jours sous une cloche avec de l'acide sulfurique, pour le débarrasser de l'éther qu'il dissout.

I. 0^{gr}, 3300 de matière ont fourni 0^{gr}, 324 d'acide carbonique et 0^{gr}, 207 d'eau.

II. 0^{gr},996 de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 0^{gr},725 d'iodure d'argent fondu.

III. 1^{er},141 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné 0^{gr},829 d'iodure d'argent fondu.

IV. 0^{gr},4455 de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 0^{gr},3175 d'iodure d'argent fondu.

V. 0^{gr},4860 de matière, traités par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},1655 de pyrophosphate de magnésium.

VI. 0^{gr},427 de matière ont donné 0^{gr},433 d'acide carbonique et 0^{gr},2635 d'eau.

Les dosages I et II ont été faits sur une substance que j'ai essayé de purifier en la dissolvant dans l'alcool et la précipitant par l'éther. Le liquide très fluide a été mis dans le vide quatre heures, jusqu'à ce qu'il commençât à se colorer.

Les dosages III, IV et V ont été faits sur un échantillon, deux fois redissous dans l'alcool et deux fois précipité par l'éther.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul	
							pour (CH ³ COCH ³) ² PH ⁴ I.	pour (CH ³ COCH ³) ³ PH ⁴ I.
C....	56,77	»	»	»	»	27,65	25,90	32,14
H....	6,09	»	»	»	»	6,85	5,75	6,54
I....	»	40,55	39,20	38,55	»	»	45,68	37,79
PH...	»	»	»	»	9,42	»	11,15	9,22
O...	»	»	»	»	»	»	11,51	14,31
							99,99	100,00

Remarquons que les quantités d'iode et de phosphore s'y trouvent exactement dans les mêmes proportions que dans l'iodure de phosphonium : la proportion $\frac{127}{31} = \frac{x}{9,42}$ donne 38,59 d'iode.

Ces nombres sont compris entre ceux qu'exigent les deux formules (CH³COCH³)²PH⁴I et (CH³COCH³)³PH⁴I.

Le liquide analysé est donc un mélange.

J'ai pris 51^{er} du corps précédent. Je l'ai traité par une solution de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour s'emparer de tout l'iode, et j'ai agité à plusieurs reprises avec de l'éther. Pendant la réaction il ne s'est pas dégagé d'hydrogène phosphoré. L'éther distillé a abandonné un liquide incolore qui n'est pas volatil.

Ce liquide est soluble dans l'eau et renferme du phosphore et pas d'iode. Je ne l'ai pas analysé.

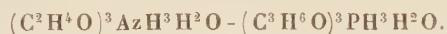
CHAPITRE II.

CONSTITUTION DES COMBINAISONS PRÉCÉDEMMENT DÉCRITES.

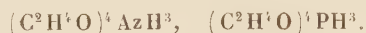
Les corps très complexes, étudiés dans le Chapitre précédent, appartiennent à une série nouvelle, si je ne me trompe. Je n'ai trouvé nulle part l'indication de composés semblables; mais il existe des combinaisons analogues renfermant de l'ammoniaque : ce sont les bases oxyéthyléniques décrites par M. Wurtz (¹). Le chlorhydrate de tétraoxyéthylénamine est comparable à l'iodure de tétrahydroxyéthylidenphosphonium



de même l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium est assimilable à l'hydrate de trioxyéthylénamine



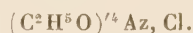
Enfin la tétrahydroxyéthylidenphosphine peut être rapprochée de la tétraoxyéthylénamine



La différence, c'est que les composés ammoniacaux sont des bases, tandis que les seconds ne sont pas basiques et ne peuvent pas se combiner avec le bichlorure de platine.

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 338, et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 41.

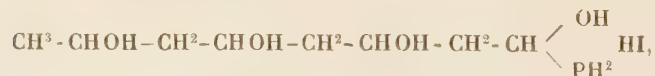
Il n'est pas surprenant que ces combinaisons soient dépourvues de propriétés alcalines. Cela devait être, la substitution du phosphore à l'azote et surtout celle de l'oxyde d'éthylidène à l'oxyde d'éthylène devant donner naissance à des corps se rapprochant des acides. M. Wurtz fait observer que les bases oxyéthyléniques, ne renfermant que 4^{mol} d'oxyde d'éthylène, peuvent être rapportées au type ammoniacque, si l'on suppose que l'oxyde d'éthylène diatomique peut fixer 1 atome d'hydrogène de l'ammoniacque pour devenir monoatomique et il attribue au chlorhydrate de tétréthylénamine la formule suivante :



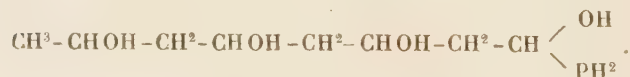
Nous verrons que l'examen des réactions observées et la discussion des diverses hypothèses possibles nous conduiront finalement à proposer de semblables formules pour représenter la constitution des corps décrits dans ce Mémoire.

Voyons d'abord quelles hypothèses peuvent être faites *a priori*; nous en déduirons les conséquences expérimentales et admettrons comme vraie celle qui sera d'accord avec les faits. Les hypothèses plausibles sont au nombre de trois :

1^o On peut admettre que les 4^{mol} d'aldéhyde sont soudées entre elles comme dans le dialdol, composé inconnu qui, en perdant H²O, donne le dialdane de M. Wurtz. La formule de l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium serait la suivante :



et celle de la tétrahydroxéthylidenphosphine serait

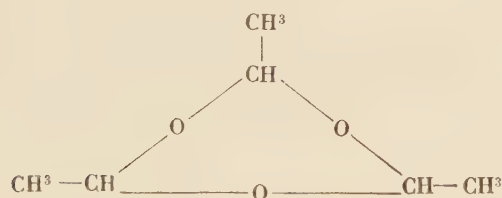


En oxydant ce corps par l'oxyde d'argent, on devrait avoir l'acide correspondant ou bien l'acide oxyaldanique.

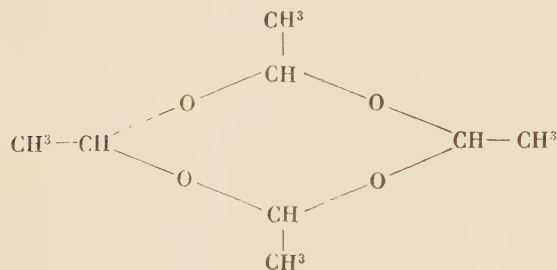
En le traitant par la potasse, on devrait régénérer du dialdol ou bien le dialdane.

Nous avons vu que l'oxydation par l'oxyde d'argent produisait de l'acide acétique et que l'action de la potasse mettait en liberté de l'aldéhyde. L'hypothèse précédente doit donc être rejetée.

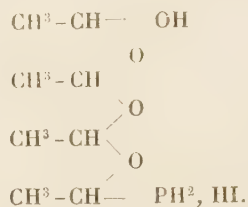
2^o Nous avons constaté que le premier effet de l'iodure de phosphonium était de polymériser l'aldéhyde et de former de la paraldéhyde. Bien des chimistes admettent aujourd'hui que, dans la paraldéhyde, les molécules sont unies entre elles par l'oxygène. Cette manière de voir explique très bien pourquoi la paraldéhyde ne possède pas de pouvoir réducteur, et aussi pourquoi, au contact des agents chimiques, elle donne les mêmes produits que l'aldéhyde. La formule de la paraldéhyde, en adoptant cette manière de voir, devrait se figurer ainsi :



Il pourrait se faire que, sous l'influence de l'iodure de phosphonium, la polymérisation fit un pas de plus, de telle façon que le corps suivant prendrait naissance :



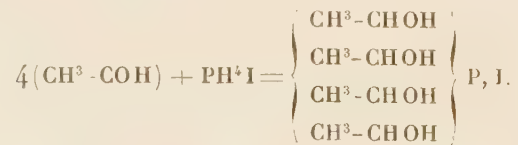
Ce corps se combinerait à l'iodure de phosphonium, et l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium formé aurait pour formule développée



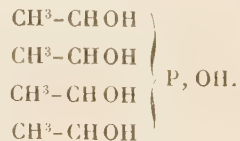
L'action de la potasse ne permet pas d'admettre davantage cette hypothèse, puisque cet alcali régénère de l'aldéhyde et non un polymère.

Il ne nous reste donc qu'à examiner la troisième :

3^o On peut supposer que les 4^{at} d'hydrogène de l'iodure de phosphonium se portent sur les oxygènes de 4^{mol} d'aldéhyde pour faire quatre oxhydyles. Les corps monovalents $\text{CH}^3\text{-CHOH}$ ainsi formés s'unissent au phosphore. Il en résulte un phosphonium quaternaire qui reste combiné à l'iode :

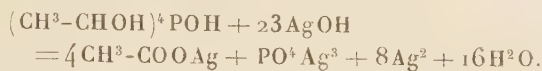


Ce composé, traité par la potasse, doit donner l'hydrate correspondant

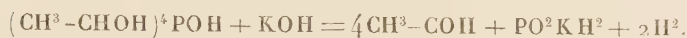


Cet hydrate, oxydé par l'oxyde d'argent, doit fournir

4^{mol} d'acétate d'argent et du phosphate d'argent

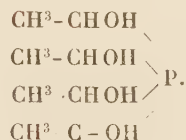


Cet hydrate, traité par la potasse, doit régénérer l'aldéhyde avec dégagement d'hydrogène et production d'hypophosphite de potassium

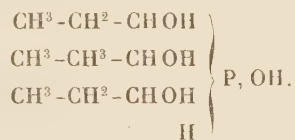


Ces déductions sont confirmées par l'expérience.

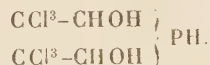
La tétrahydroxyéthylidenphosphine doit naturellement dériver de l'hydrate par perte de 1^{mol} d'eau. Sa formule serait ainsi



La constitution de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium serait, dans la même hypothèse,



Les combinaisons obtenues avec le chloral et le butylchloral ont, je crois, une structure semblable. La dihydroxychloralphosphine aurait pour formule

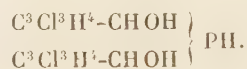


Sous l'influence d'une solution concentrée de potasse, elle se décompose de la façon suivante :

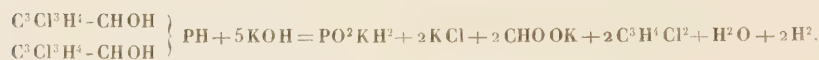


Cette équation rend compte du dédoublement et du dégagement d'hydrogène observés.

La constitution de la dibutylchloralalphosphine doit évidemment être représentée par une formule analogue



Et cette formule permet d'interpréter aisément la formation d'hypophosphite, de propylène dichloré et le dégagement d'hydrogène



Telles sont les formules que je propose pour représenter les combinaisons des aldéhydes de la série grasse avec l'iodure de phosphonium. Certaines d'entre elles, je veux parler des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les chlorals, ont la valeur que peuvent avoir des poids moléculaires qui ne reposent pas sur des déterminations directes. Mais ces corps ne sont pas volatils. Ils ne donnent pas non plus de composés avec les bases ni avec les acides. Il est donc impossible de trouver, par l'expérience, le poids de leur molécule.

J'ai trop peu examiné les produits incristallisables obtenus avec l'acétone pour leur assigner une formule rationnelle. Ma réserve est encore plus nécessaire pour les corps dérivés des aldéhydes de la série aromatique, dont je n'ai fait que signaler le mode de formation.

CONCLUSIONS.

1. L'iodure de phosphonium se combine directement avec les aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique.

2. On a pu obtenir les combinaisons de l'iodure de phosphonium avec aldéhydes suivantes :

- a.* Éthylique,
- b.* Propionique,
- c.* Isobutylique,
- d.* Valérique,
- e.* OEnanthylique,
- f.* Benzoïque,
- g.* Salicylique.

3. Les combinaisons préparées avec les quatre aldéhydes

- Éthylique,
- Propionique,
- Valérique,
- OEnanthylique,

sont bien définies et cristallisables.

4. Elles contiennent 4^{mol} d'aldéhyde pour 1^{mol} d'iodure de phosphonium.

5. On peut les rattacher au type ammonium et les considérer comme des phosphoniums quaternaires. Dans cette hypothèse, elles doivent être désignées, d'après les règles de la nomenclature chimique, sous les noms suivants :

La combinaison de l'aldéhyde éthylique : iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde propionique : iodure de trahydroxypropylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde valérique : iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde œnanthylique : iodure de tétrahydroxœnanthylidenphosphonium.

6. On peut remplacer, dans ces combinaisons, l'iode par l'oxydryle et en dériver des hydrates de phosphonium renfermant trois ou quatre fois l'aldéhyde.

a. L'iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium a donné l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium.

b. L'iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium a fourni l'hydrate de tétrahydroxamylidenphosphonium.

7. Ces hydrates peuvent perdre 1^{mol} d'eau. On a obtenu ainsi la tétrahydroxéthylidenphosphine.

8. Les chlorals s'unissent directement à l'iodure de phosphonium avec perte d'acide iodhydrique.

9. Ces composés bien cristallisés renferment 2^{mol} de chloral unies à 1^{mol} d'hydrogène phosphoré. On a pu préparer ainsi :

a. Avec le chloral, la dihydroxychloralphosphine;

b. Avec le butylchloral, la dihydroxybutylchloralphosphine.

10. L'acétone s'unit aussi directement à l'iodure de phosphonium.

11. Le composé ainsi obtenu n'est pas cristallisable ni volatil.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 novembre 1883.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 novembre 1883.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

- 1^o Méthodes calorimétriques.
2^o Ébullition.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 novembre 1883.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 novembre 1883.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADEMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PÂRIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

9431

Quai des Augustins, 55.
